

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 décembre 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 00/78818 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08F 2/28

(21) Numéro de la demande internationale:  
PCT/FR00/01692

(22) Date de dépôt international: 20 juin 2000 (20.06.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:  
99/07910 21 juin 1999 (21.06.1999) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): ATO-  
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): BETREM-  
IEUX, Isabelle [FR/FR]; 14, Côte d'Harcourt, F-27170  
Beaumontel (FR). DUMOUSSEAU, Christophe  
[FR/FR]; 6, avenue des Chardons, F-94800 Villejuif (FR).  
VERGE, Christophe [FR/FR]; 14, Côte d'Harcourt,  
F-27170 Beaumontel (FR). FERET, Bruno [FR/FR];  
8, rue Legendre, F-95210 Saint-Gratien (FR). FLAT,  
Jean-Jacques [FR/FR]; 5, parc Maubuisson, F-27470  
Serquigny (FR).

(74) Mandataire: SARRAF, Tarek; ATOFINA, Cours  
Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris La Défense  
Cedex (FR).

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée:**

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
requises.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: HYDROPHOBIC CATIONIC DISPERSIONS STABILISED BY LOW MOLECULAR WEIGHT MALEIMIDE  
COPOLYMERS, FOR PAPER SIZING

(54) Titre: DISPERSIONS CATIONIQUES HYDROPHOBES STABILISEES PAR DES COPOLYMERES MALEIMIDES DE  
FAIBLE MASSE MOLECULAIRE, POUR LE COLLAGE DU PAPIER

(57) Abstract: The invention concerns a method for obtaining an aqueous dispersion of hydrophobic polymers dispersed in the form  
of particles with mean diameter less than 100 nm stabilised solely with a macromolecular surfactant based on low molecular weight  
styrene/maleic anhydride imide copolymer. The invention also concerns the use of said dispersion for treating and sizing paper.

(57) Abrégé: L'invention décrit un procédé nouveau pour l'obtention d'une dispersion aqueuse de polymères hydrophobes dispersés  
sous la forme de particules de diamètre moyen inférieur à 100 nm stabilisées uniquement par un tensio-actif macromoléculaire à base  
de copolymère styrène / anhydride maleique imidisé de faible masse. L'invention décrit aussi l'utilisation d'une telle dispersion dans  
le traitement et le collage du papier.

WO 00/78818 A1

**DISPERSIONS CATIONIQUES HYDROPHOBES STABILISEES  
PAR DES COPOLYMERES MALEIMIDES DE FAIBLE MASSE MOLECULAIRE,  
POUR LE COLLAGE DU PAPIER**

5           La présente invention se rapporte au domaine du collage du papier et en particulier aux agents de collage et plus particulièrement aux agents de collage à base d'une dispersion aqueuse cationique de polymères hydrophobes. Elle se rapporte aussi au procédé d'obtention de telles dispersions.

10           Un bon agent de collage est souhaité pour l'ensemble des papiers, en particulier les papiers impression écriture, les papiers étiquettes, les papiers recyclés et les papiers d'emballage.

          De manière générale, il existe deux sortes d'agents de collage : de surface ou interne. Par agent de collage de surface on entend un agent  
15   appliqué en surface des papiers, en général conjointement à l'amidon, à l'aide d'une presse encolleuse, en revanche par collage interne on entend un agent ajouté avec les fibres dans la partie humide de la fabrication du papier.

          Un bon agent de collage de surface permet aux fabricants de papier  
20   d'obtenir une bonne résistance à l'eau de leur papier en réduisant et même parfois en éliminant un collage interne qui requiert une quantité plus importante de produit qu'un collage de surface. Il permet aussi d'obtenir de bonnes propriétés de surface du papier, particulièrement importantes pour obtenir de bonnes propriétés d'imprimabilité des papiers.

25           Il est maintenant connu de l'homme du métier d'utiliser comme agent de collage de surface des polymères en émulsion ou en dispersion en association avec de l'amidon de préférence à des polymères en solution. Ils permettent d'obtenir des agents de collage ayant un extrait sec élevé avec une viscosité faible. Ils provoquent moins de problème de moussage que les  
30   polymères en solution du type Styrène Acide Acrylique ou Styrène Anhydride Maléique par exemple. Ces dispersions peuvent être anioniques

ou cationiques, ces dernières étant moins courantes et plus difficiles à synthétiser.

Du côté des agents de collage interne l'homme du métier est à la recherche d'un produit qui puisse être utilisé sans agent de rétention et sans étape de mûrissement. Les agents de collage interne les plus courants, sont l'alkyl cétène dimère (AKD), les alkyls d'anhydride succinique (ASA) et les collophanes. Ils ne conviennent pas dans toutes les conditions de fabrication et sur tous les types de pâtes et nécessitent parfois l'utilisation d'un promoteur cationique.

Les agents de collage de surface sont connus de l'homme du métier et existent sous forme de dispersions anioniques. Ils sont abondamment décrits dans la littérature. Ils sont synthétisés par polymérisation en émulsion en utilisant comme émulsifiant un copolymère anionique de faible masse moléculaire. Il est connu de l'homme du métier que l'absence de tensioactif lors de la synthèse et une très fine taille de particule sont préférables pour obtenir une bonne efficacité lors du traitement de surface. Le brevet US 08434600 décrit par exemple la synthèse en émulsion à partir de copolymères Styrène Acide Acrylique utilisé sans cotensioactif pour donner des émulsions avec une taille de particule de 65 nm tandis que le brevet FR 9606737 revendique l'utilisation de dispersions de taille 55 nm environ synthétisées à l'aide de copolymères Styrène Anhydride Maléique (SMA).

Par contre ces émulsions anioniques présentent certains inconvénients. En particulier elles se fixent peu sur les fibres cellulosiques qui sont légèrement anioniques ce qui entraîne des problèmes de recyclage lors de circuits fermés. Un dosage important est nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés de collage car une partie de la dispersion ne reste pas à la surface et va dans toute l'épaisseur de la feuille de papier. De plus, de telles émulsions anioniques ne sont pas compatibles avec certains amidons comme par exemple les amidons cationiques.

Des dispersions cationiques ont donc été envisagées comme agents de collage. Plusieurs méthodes de synthèse sont possibles. Celle qui se révèle la plus pertinente et qui relève de la présente invention concerne la polymérisation en émulsion à l'aide d'un copolymère cationique de faible  
5 masse. Le brevet DE 2454397 revendique l'utilisation d'oligomères à base principalement de styrène et d'acrylate de diméthyl amino éthyle synthétisés dans un solvant organique. Le brevet DE 3401573 revendique l'utilisation de terpolymères de styrène, d'acrylonitrile et d'acrylate ou methacrylate de diméthyl-amino-éthyle. Ces deux procédés ont  
10 l'inconvénient d'utiliser un solvant organique qui doit être enlevé avant ou après la polymérisation en émulsion. Ils ne sont donc ni économiques ni écologiques. De plus, des problèmes de stabilité de l'émulsion à des températures élevées typiques des bains de collage ou à haut gradient de cisaillement peuvent exister. Un autre brevet, le DE 4200715 revendique  
15 l'utilisation d'un polyamidoamine cationique modifié hydrophobe. Ce procédé conduit à des émulsions de très faible extrait sec et avec des tailles de particules autour de 160 nm. Ces émulsions ne sont donc ni économiques ni performantes dans la présente application.

Il s'avère donc impossible selon l'art antérieur d'utiliser comme  
20 agent de collage des émulsions cationiques ayant un extrait sec élevé, une fine taille de particules et qui soient synthétisées sans solvant organique ni tensioactif.

Le brevet américain US 3.444.151 décrit cependant la synthèse de dérivés imides (II) de copolymères à base d'anhydride maléique (I) et  
25 revendique leur utilisation en polymérisation en émulsion en vue de la synthèse de latex. Ce brevet revendique cependant l'utilisation de composé (II) à raison de 2 à 20% en poids par rapport aux monomères, ce qui est en fait insuffisant en vue de l'obtention de latex correctement stabilisés en l'absence de tensioactif classique (les exemples repris dans le brevet sont  
30 d'ailleurs tous basés sur l'utilisation conjointe de tensioactif traditionnel).

La présente invention propose un procédé simple de synthèse d'émulsions cationiques et d'application de ces émulsions sur le papier qui donnent des résultats bien supérieurs aux émulsions anioniques équivalentes.

5           La présente invention se distingue de l'art antérieur en ce qu'elle utilise un nouveau type d'émulsions cationiques destinées à être utilisées comme agent de collage, émulsions qui sont obtenues en présence de dérivés imides (II) de copolymères à base d'anhydride maléique utilisés en proportions suffisantes afin d'éviter le recours aux tensioactifs traditionnels.  
10 Les émulsions ainsi synthétisées présentent une grande hydrophobie, une fine taille de particule, un extrait sec élevé, un faible moussage et une bonne stabilité mécanique, au gel-dégel et pour les températures élevées. Elles peuvent être utilisées aussi bien comme agent de collage de surface que comme agent de collage interne. Dans l'application en surface elles  
15 sont compatibles avec un grand nombre d'amidon. Dans l'application interne elles permettent un collage immédiat sans utilisation d'agent de rétention.

L'invention concerne donc l'application comme agents de collage des papiers de dispersions cationiques résultant de la polymérisation en  
20 émulsion d'un mélange de monomères principalement hydrophobes en présence d'une solution aqueuse de dérivés imides de copolymères à base d'anhydride maléique de faible masse moléculaire et en l'absence de tensioactif traditionnel. La synthèse en émulsion utilisant ces copolymères conduit à des dispersions cationiques fortement hydrophobes, à extrait sec  
25 élevé et à faible taille de particule qui confèrent à la fois une très bonne hydrophobie aux papiers traités et une bonne imprimabilité jet d'encre.

Un des objets de l'invention est la dispersion aqueuse de polymères hydrophobes pouvant être utilisée seule ou en combinaison avec d'autres agents comme agent de collage du papier. Elle peut être obtenue selon le  
30 procédé décrit ci-après et qui constitue lui-même un autre objet de l'invention.

Le procédé d'obtention de la dispersion aqueuse utilisée comme agent de collage des papiers se fait par polymérisation en émulsion à partir d'un dérivé imide (II) d'un copolymère à base d'anhydride maléique. La synthèse de ces dérivés basés sur la réaction d'une diamine et d'un polymère (I) à base d'anhydride maléique est décrite dans le brevet US 3.444.151. Brièvement les dérivés imides sont obtenus par réaction entre un polymère (I) et une diamine primaire tertiaire, par exemple la diméthylpropylène diamine (DMPA) de préférence par un procédé en masse. La fonction amine primaire va réagir sur la fonction anhydride pour former un acide amique puis ce cycle va se refermer pour former un dérivé imide II du polymère I. Les dérivés d'amine utilisés dans cette invention sont de préférence ceux du type I décrits dans le brevet US 3.444.151, c'est à dire ceux où une diamine réagit de façon complète sur la fonction anhydride avec un rapport molaire de 1 pour 1. L'utilisation de copolymères présentant des fonctions anhydrides ou acides résiduelles, résultant d'une réaction en défaut d'amine est également possible.

Le polymère I peut être un copolymère ou un terpolymère constitué d'anhydride maléique et de monomères hydrophobes choisis parmi les alpha-oléfines, les aromatiques éthyléniques insaturés, les éthers vinylique ou les éthers allylique. Le copolymère préféré de l'invention est un copolymère de styrène et d'anhydride maléique (SMA) avec un rapport Styrène sur Anhydride Maléique de 1/1 à 6/1, de préférence de 2/1 à 4/1. La masse moléculaire en nombre du copolymère émulsifiant est comprise entre 500 et 20000, de préférence entre 2000 et 5000. Le pourcentage massique de cet oligomère dans l'extrait sec final est compris entre 10% et 40%, de préférence entre 20% et 30%.

Le polymère I sera choisi de préférence parmi les copolymères de styrène et d'anhydride maléique possédant des indices d'acides allant de 500 à 200 mg KOH/g et commercialisés par la société Elf Atochem sous les nom de SMA® 1000, SMA® 2000, SMA® 3000, SMA®EF30, et SMA®EF40 et SMA®EF60.

Après imidisation le copolymère est ensuite mis en solution aqueuse, neutralisé avec un acide pour donner un oligomère émulsifiant cationique. L'acide utilisé sera de préférence un acide faible volatil comme l'acide éthanoïque ou méthanoïque.

5 L'émulsion cationique est alors synthétisée en utilisant les techniques conventionnelles de la polymérisation en émulsion, dans une solution aqueuse comportant une quantité adéquate, de préférence 30 à 50 % par rapport au monomères, de l'émulsifiant cationique (II) précédemment décrit, et sans addition de tensioactif micromoléculaire classique, en présence  
10 d'un système d'amorçage radicalaire usuel et d'un mélange de monomères éthyléniquement insaturés, par exemple composé de styrène et d'esters (meth)acryliques.

L'amorceur radicalaire peut être un amorceur hydrosoluble tel que les persulfates d'ammonium, de potassium ou de sodium, éventuellement  
15 associé à un agent réducteur de type métabisulfite de sodium ou encore un peroxyde d'hydrogène ou un hydroperoxyde comme l'hydroperoxyde de tertio butyle, associé à un agent réducteur comme l'acide ascorbique le formaldéhyde sulfoxyde de sodium. Cet amorceur peut également être organosoluble comme les dérivés azoïques tel l'azobisobutyronitrile ou les  
20 peroxydes organiques.

La température de polymérisation est comprise entre 30°C et 100°C, de préférence entre 60°C et 90°C et sera adaptée au système d'amorçage utilisé.

Les monomères sont choisis notamment de façon à obtenir la  
25 température de transition vitreuse (Tg) désirée, mais aussi la polarité, la fonctionnalité ou le degré de réticulation recherchés. Cette Tg peut être comprise entre -70°C et 100 °C, de préférence entre 0°C et 50°C.

A titre d'exemple les monomères seront choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthyl  
30 hexyle, le méthacrylate de méthyle et plus généralement les (méth)acrylate d'alkyles de formule :

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)\text{COO R}_2$  avec  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  et  $\text{R}_2$  groupement comportant 1 à 22 C

les (méth)acrylates de perfluoroalkyles de formule :

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{Cn}'\text{F}_{2n'}+1$  avec  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ;  $n=1-4$ ,  
5  $n'=1-14$

l'acétate de vinyle, le styrène, les esters versatiques, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, le diméthacrylate d'éthylène glycol, etc.

Les dispersions cationiques de l'invention ont un extrait sec compris  
10 entre 20% et 50%, de préférence entre 40% et 50% et une taille de particule comprise entre 50 nm et 300 nm, avec une taille de particule moyenne de préférence inférieure à 100 nm. Elles ont une très bonne compatibilité avec les amidons susceptibles d'être utilisé dans la presse encolleuse et ceci même à température élevée, que ce soit des amidons  
15 natifs, des amidons faiblement anioniques ou des amidons cationiques. Elles ont une faible viscosité, de préférence inférieure à 100 mPa.s pour un extrait sec de 41%. Elles ont une très bonne stabilité dans le temps, une très bonne stabilité mécanique et une très bonne résistance au cycle gel-dégel. Elles confèrent aux papiers traités une très bonne hydrophobie et  
20 ceci à des taux de traitement bien inférieur à ceux d'une émulsion anionique équivalente. Elles permettent notamment de traiter en surface des papiers de type test-liner destinés à l'emballage carton où une très bonne hydrophobie des papiers est requise. Elles permettent aussi d'utiliser entre autres un amidon et des pigments cationiques lors du traitement de surface  
25 du papier et d'obtenir une très bonne imprimabilité jet d'encre. Les particules présentes dans les encres d'impression sont en effet en général anioniques et vont se fixer plus facilement à la surface du papier si des composants cationiques sont présents.

Les procédés de traitement du papier par collage externe ou interne  
30 sont décrits dans les exemples applicatifs.



### Exemples

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

### Exemples de synthèse

#### Exemple 1:

#### 5 Synthèse de l'agent tensio-actif cationique

Cet exemple décrit le procédé de synthèse d'un dérivé imide d'un copolymère Styrène Anhydride Maléique désigné par SMA

Dans un réacteur de deux litres chauffé électriquement et muni d'un dispositif d'agitation adapté aux milieux visqueux, on introduit tout d'abord  
10 la diméthylpropylène diamine (DMPA) puis le SMA à température ambiante. Le mélange réactionnel est alors chauffé jusqu'à 150°C avant mise en route de l'agitation, puis porté à 200°C. A partir de cet instant un pallier réactionnel de 75 minutes est effectué avant extrusion du SMA imidisé par la vanne de fond du réacteur, dans un bain d'azote liquide. Le  
15 SMA imidisé obtenu est ensuite broyé.

Pour l'exemple S1-1 le milieu réactionnel comporte 170 g de DMPA et 830 g d'un copolymère SMA constitué de 79.8% massique de styrène et 20.2% massique d'anhydride maléique, de masse moléculaire moyenne en nombre 3000 (disponible commercialement sous le nom de  
20 SMA®EF40 auprès de Elf Atochem S.A.).

On obtient un copolymère en poudre S1-1 dont les caractéristiques sont les suivantes:

DMPA résiduel = 600 ppm

T<sub>g</sub> = 112°C

25 Indice d'acide = 7.5 mg KOH/g.

Exemples S1-2 ; S1-3 et S1-4

Le même type d'essai peut être réalisés avec d'autres copolymères du styrène et de l'anhydride maléique présentant d'autres ratio Styrène / anhydride maléique, la nature des produits mis en oeuvre, les quantités  
30 utilisées, et les caractéristiques finales des produits obtenus étant résumées dans le tableau suivant :

Référence	S1-2	S1-3	S1-4
Nature SMA	SMA®1000	SMA®2000	SMA®3000
Quantité de SMA (g)	690	760	800
Quantité de DMAPA (g)	310	240	200
Indice d'acide (mg KOH/g)	7	2.6	10.6
Taux de DMAPA résiduel (ppm)	600	600	600
Tg (°C)	82	80	91

### Exemple 2 :

#### Mise en solution du tensio-actif cationique(TA)

5 Dans un réacteur tricol en verre d'une capacité de 1 litre équipé d'une agitation centrale, d'un condenseur, d'une sonde de température, et d'un dispositif d'introduction d'acide acétique on introduit 171 g du TA S1-1, 644 g d'eau et 39 g d'acide acétique glacial. L'ensemble des réactifs est chauffé à 60°C et maintenu sous agitation jusqu'à dissolution complète de  
10 l'oligomère.

La solution aqueuse S2-1 obtenue présente une concentration de S1-1 d'environ 20%. La mise en solution du TA peut éventuellement être directement réalisée dans le réacteur de polymérisation en étape préliminaire à l'exemple S3-1.

15

### Exemple 3 :

#### Synthèse de la dispersion cationique

Cet exemple décrit la synthèse d'une dispersion cationique selon l'invention.

20

Dans un réacteur à double enveloppe en verre d'une capacité de 1 litre, équipé d'une agitation centrale, d'un condenseur, d'une sonde de température, et d'un dispositif d'introduction en continu d'une solution

d'amorceur, et d'un mélange ou d'une préémulsion de monomères, on introduit 642 g de solution aqueuse S2-1 comportant 20% d'oligomère S1-1 et on porte le milieu réactionnel à 85°C.

On prépare par ailleurs une solution d'amorceur par dissolution de 3 g de persulfate d'ammonium dans 60 g d'eau déminéralisée, et un mélange  
5 de monomère composé de 138 g de Styrène et 162 g d'acrylate de butyle.

Lorsque le milieu réactionnel est à 85°C, on procède à l'alimentation de la solution d'amorceur et du mélange de monomères sur une période de 2 heures, sous agitation et en maintenant la température à 85°C.

10 Le milieu réactionnel est alors maintenu sous agitation deux heures supplémentaires à 85°C, puis refroidi à température ambiante, filtré sur une toile de 100  $\mu\text{m}$ , et vidangé pour conduire à la dispersion S3-1 qui présente les caractéristiques suivantes.

Extrait sec = 41%

15 Viscosité mesurée à l'aide d'un appareil Brookfield à 25°C selon la norme est de 35 mPa.s

pH = 4

Diamètre moyen des particules = 95 nm

Tg = 25 °C

20

#### Exemple comparatif 1

Un agent de collage est synthétisé de la même façon que celle décrite dans l'exemple 1 du brevet FR9606737 pour donner une émulsion anionique S4 stabilisé par un copolymère Styrène Anhydride Maléique  
25 neutralisé à l'ammoniaque, constitué de 74.3% massique de styrène et 25.7% massique d'anhydride maléique. Cette émulsion est donc l'équivalent anionique de l'émulsion S3-1.

Cette émulsion S4 présente les caractéristiques suivantes :

Extrait sec = 23.5%

30 Viscosité Brookfield à 25°C = 20 mPa.s

pH = 8.85

Diamètre moyen des particules = 55 nm

T<sub>g</sub> = 25 °C

### Exemples d'application

Trois papiers sont traités en surface à l'aide d'une presse encolleuse  
5 de laboratoire.

Les deux premiers, de type impression écriture, ont un grammage de 80 g/m<sup>2</sup> et sont collés avec de l'alkylcétène dimère (Aquapel®315 de Hercules, ci-après AKD) à hauteur de 0.2% ou 0.6% par rapport au poids du papier.

10 Un autre papier du type Test -Liner destiné à être utilisé pour l'application carton d'emballage a un grammage de 130 g/m<sup>2</sup> et n'a subi aucun collage interne.

Les deux tests suivants ont été effectués pour mesurer l'hydrophobie et la résistance à la pénétration de solutions aqueuses des  
15 papiers traités:

Test Cobb: ce test est bien connu de l'homme du métier et est décrit dans la norme NF EN 20535-ISO 535. La quantité d'eau absorbée après un temps donné est donné en g/m<sup>2</sup>. On pratique ici le test Cobb avec un temps de contact de 60 secondes (Cobb<sub>60</sub>) ou de 30 minutes (Cobb<sub>1800</sub>).

20 Test HST: Ce test procède selon la norme TAPPI TEST METHODS T 530 OM-96. Les papiers à tester ont une dimension de 6 x 6 cm et sont soumis sur une face à une encre verte (réalisé avec 1.25% de colorant naphthol vert B, 1% d'acide formique et le pourcentage restant d'eau déminéralisée). Le temps de pénétration de l'encre aqueuse est déterminé  
25 par réflexion d'une source lumineuse sur la face opposée lorsque le pourcentage de réflexion atteint 80%.

### Exemple A1

Cet exemple montre l'avantage des agents de collage selon  
30 l'invention pour le traitement de surface des papiers impression écriture quant à leur résistance à l'eau et à la pénétration de l'encre. Un papier

impression écriture acceptable doit avoir un  $\text{Cobb}_{60}$  inférieur à 30 et un HST supérieur à 100.

Le papier traité avec 0.2% d'AKD est collé en surface avec une solution aqueuse contenant:

5            3% en poids d'amidon faiblement anionique AMYLIS® 100 P (Roquette)

0.25% et 0.5% en poids de matière active des émulsions S3-1 et S4

10           Le complément étant amené à 100% par ajout du complément nécessaire d'eau déminéralisée.

Les résultats suivants montrent bien la supériorité de l'application selon l'invention à faible quantité de traitement comparée à l'application à l'aide d'un agent de collage anionique :

Produits	Amidon seul	S3-1 0.25%	S3-1 0.5%	S4 0.25%	S4 0.5%
$\text{Cobb}_{60}$ (g/m <sup>2</sup> )	> 100	27.5	22.5	71	23
HST (s)	0	127	197	24	190

15

#### Exemple A2

20           Cet exemple montre l'avantage des agents de collage selon l'invention pour le traitement de surface des papiers impression écriture à l'aide d'un amidon cationique. Celui ci apporte de grands avantages pour les propriétés d'imprimabilité.

Les papiers traités avec 0.2% et 0.6% d'AKD sont collés en surface avec une solution contenant :

3% en poids d'amidon cationique CATOSIZE® 240 (National Starch)

0.5% en poids de matière active des émulsions S3-1 et S4

25           Le complément étant amené à 100% par ajout du complément nécessaire d'eau déminéralisée.

Les résultats suivants, en comparaison avec ceux de l'exemple A1, montrent bien la compatibilité de la dispersion selon l'invention avec tout type d'amidon. Alors que les propriétés de l'émulsion S3-1 sont renforcées en présence d'un amidon cationique, celles de l'émulsion S4 chutent, et  
 5 sont même inférieures à celles de l'amidon seul pour le papier à 0.6% d'AKD, en raison d'une incompatibilité dans la sauce de collage.

Papier avec 0.2% d'AKD

Produits	Amidon seul	S3-1	S4
Cobb <sub>60</sub> (g/m <sup>2</sup> )	100	20.7	65
HST (s)	0	300	8

10 Papier avec 0.6% d'AKD

Produits	Amidon seul	S3-1	S4
Cobb <sub>60</sub> (g/m <sup>2</sup> )	52.5	19.5	59.5
HST (s)	9	120	7

Exemple A3

Cet exemple montre l'avantage des agents de collage selon l'invention pour le traitement de surface des papiers pour carton d'emballage quant à leur résistance à l'eau. Pour ces papiers une très bonne  
 15 résistance à l'eau est requise sur des temps longs. Un papier de type Test Liner destiné au carton d'emballage acceptable doit avoir un Cobb<sub>1800</sub> égal ou inférieur à 120.

Le papier de type Test Liner précédemment décrit est collé en  
 20 surface avec une solution contenant :

8% en poids d'amidon faiblement anionique AMYLIS® 100 P (Roquette)

0.7% et 1.2% en poids de matière active des émulsions S3-1 et S4

Le complément étant amené à 100% par ajout du complément nécessaire d'eau déminéralisée.

Les résultats suivants montrent la possibilité de traiter avec des quantités raisonnables d'agent de collage selon l'invention des papiers de type Test Liner n'ayant subi aucun collage interne.

Produits	Amidon seul	S3-1 0.7%	S3-1 1.2%	S4 0.7%	S4 1.2%
Cobb <sub>60</sub> (g/m <sup>2</sup> )	200	30	20	61	28
Cobb <sub>1800</sub> (g/m <sup>2</sup> )	250	150	105	165	150

#### Exemple A4

Cet exemple décrit l'utilisation de la dispersion cationique de l'invention comme agent de collage interne.

Le papier est obtenu suivant le processus qui consiste à réaliser des formettes sur un appareil Franck à partir d'une pâte raffinée à un certain degré d'égouttabilité Shopper Riegler (voir la norme NF Q 50003). A la suspension fibreuse constituée de 5 g/l de fibres dans l'eau on ajoute l'agent de collage. On poursuit l'agitation pendant 3 minutes. On réalise la formette à un grammage moyen de 65 g/m<sup>2</sup>, après égouttage, essorage et séchage pendant 5 minutes à 95°C. La pâte utilisée ici est constituée à 50% de fibres courtes et 50% de fibres longues et à un degré Shopper Riegler de 25.

On ajoute 1% d'agent de collage rapportée sur la matière fibreuse sèche. Les agents de collage utilisés sont les émulsions S3-1 et S4, ainsi que l'AKD (Aquapel®315 de Hercules). Les formettes traitées avec l'AKD subissent un mûrissement accéléré dans une étuve pendant 10 minutes à 110°C.

Agent de collage	Aucun	AKD	S3-1	S4
Cobb <sub>60</sub>	> 100	42	24	> 100

Comme on le voit au vu de ces résultats l'émulsion S3-1 donne des résultats en collage tout à fait correct sans agent de rétention, alors que les performances sont médiocres avec l'AKD utilisé seul. De plus aucune étape de mûrissement n'est nécessaire. L'émulsion anionique ne donne aucun résultat car elle n'est pas fixée sur les fibres.



## REVENDEICATIONS

1. Procédé d'obtention d'une dispersion aqueuse cationique de polymères à caractère hydrophobe basé sur la polymérisation en émulsion à une température allant de 30 à 100° c d'au moins un monomère polymérisable en émulsion en présence de 20 à 60 % en poids par rapport au(x) monomère(s) d'un copolymère styrène / anhydride maléique imidisé agissant comme seul tensio-actif, l'extrait sec de la dispersion étant de 20 à 50 %.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le styrène et l'anhydride maléique sont pris dans un rapport 1/1 à 6/1 et de préférence de 2/1 à 4/1.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit copolymère a une masse moyenne en nombre comprise entre 500 et 20000 et de préférence entre 2000 à 5000.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le taux d'imidization dudit copolymère est compris entre 50 et 100 %.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit copolymère est imidisé par la diméthylpropylène diamine.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le monomère est choisi dans les groupes contenant :

- les monomères hydrophobes tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthyl hexyle, le méthacrylate de méthyle et plus généralement les (méth)acrylate d'alkyle de formule :

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)\text{COO R}_2$  avec  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  et  $\text{R}_2$  groupement comportant 1 à 22 C

les (méth)acrylates de perfluoroalkyles de formule :

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}_1)\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{Cn}'\text{F}_{2n'}+1$  avec  $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ;  $n=1-4$ ,  $n'=1-14$

l'acétate de vinyle, le styrène, les esters versatiques,

- les monomères relativement hydrophiles tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, le (méth)acrylate d'éthylène glycol.

7. Dispersion cationique de polymères à caractère hydrophobe telle qu'on peut l'avoir par le procédé des revendications 1 à 6 caractérisée en  
5 ce que les particules de polymères ont une taille comprise entre 50 et 500 nm et de préférence inférieure à 300 nm.

8. Dispersion selon la revendication 7 caractérisé en ce que le polymère à caractère hydrophobe a une température de transition vitreuse comprise entre  $-70^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$  et de préférence entre 0 et  $50^{\circ}\text{C}$ .

10 9. Utilisation de la dispersion selon la revendication 7 ou 8 comme agent de collage interne pour le traitement des papiers et cartons.

10. Utilisation de la dispersion selon la revendication 7 ou 8 en combinaison avec d'autres agents de collage tels que l'amidon pour le collage de surface des papiers et cartons.

15 11. Composition pour le collage externe des papiers et cartons contenant la dispersion selon l'une des revendications 7 ou 8 et l'amidon pris dans un rapport massique allant de 5 à 50 %.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 00/01692

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C08F2/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 810 323 A (ELF ATOCHEM) 10 December 1997 (1997-12-10) cited in the application claims 1,3	1
A	US 3 444 151 A (J.VERDOL) 13 May 1969 (1969-05-13) cited in the application claim 1	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">18 October 2000</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">25/10/2000</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Cauwenberg, C</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 810323 A	03-12-1997	FR 2749328 A	05-12-1997
		BR 9703416 A	15-09-1998
		CA 2208042 A	30-11-1997
		JP 10053995 A	24-02-1998
		KR 235071 B	15-12-1999
		NO 972474 A	01-12-1997
<hr/>			
US 3444151 A	13-05-1969	NONE	
<hr/>			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No

PCT/FR 00/01692

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08F2/28

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 810 323 A (ELF ATOCHEM) 10 décembre 1997 (1997-12-10) cité dans la demande revendications 1,3	1
A	US 3 444 151 A (J.VERDOL) 13 mai 1969 (1969-05-13) cité dans la demande revendication 1	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dt .de Internationale No

PCT/FR 00/01692

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 810323 A	03-12-1997	FR 2749328 A BR 9703416 A CA 2208042 A JP 10053995 A KR 235071 B NO 972474 A	05-12-1997 15-09-1998 30-11-1997 24-02-1998 15-12-1999 01-12-1997
US 3444151 A	13-05-1969	AUCUN	